

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192385

(P2003-192385A)

(43) 公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 3 C 10/12		C 0 3 C 10/12	4 G 0 1 5
C 0 3 B 32/02		C 0 3 B 32/02	4 G 0 6 2
C 0 3 C 10/14		C 0 3 C 10/14	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-385401(P2001-385401)

(22) 出願日 平成13年12月19日(2001.12.19)

(71) 出願人 000128784

株式会社オハラ

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

(72) 発明者 岸 孝之

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスセラミックス及び温度補償部材

(57) 【要約】

【課題】 負の熱膨張係数を有し、低コストで、組成・物性の点で安定的に生産できるガラスセラミックス、および温度補償部材を提供する。

【解決手段】 質量%で、SiO₂ 40~70%、Al₂O₃ 10~42%、Li₂O 1~13%、B₂O₃ 0~5%、P₂O₅ 4%を超え10%未満、ZrO₂ 0~2%、TiO₂+ZrO₂ 0.5~5.5%の各成分を含有するガラスセラミックスであって、主結晶相が、β-ユークリプタイト(β-Li₂O・Al₂O₃・2SiO₂)、β-ユークリプタイト固溶体(β-Li₂O・Al₂O₃・2SiO₂固溶体)、β-石英(β-SiO₂)およびβ-石英固溶体(β-SiO₂固溶体)の中から選ばれる少なくとも1種以上であり、-40℃~+80℃の温度範囲における熱膨張係数が -5×10^{-7} ~- 90×10^{-7} /Kである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 4質量%以上の P_2O_5 を含有し、主結晶相が、 β -ユークリプタイト(β - $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、 β -ユークリプタイト固溶体(β - $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 固溶体)、 β -石英(β - SiO_2)および β -石英固溶体(β - SiO_2 固溶体)の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とするガラスセラミックス。

【請求項2】 $-40^\circ C \sim +80^\circ C$ の温度範囲における熱膨張係数が $-5 \times 10^{-7} \sim -90 \times 10^{-7}/K$ であることを特徴とする、請求項1記載のガラスセラミックス。

【請求項3】 $-40^\circ C \sim +80^\circ C$ の温度範囲における熱膨張係数が $-5 \times 10^{-7} \sim -80 \times 10^{-7}/K$ であることを特徴とする、請求項1または2記載のガラスセラミックス。

【請求項4】 $-40^\circ C \sim +80^\circ C$ の温度範囲における熱膨張係数が $-5 \times 10^{-7} \sim -60 \times 10^{-7}/K$ であることを特徴とする、請求項1から3のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックス。

【請求項5】 ヤング率が20GPa以上であることを特徴とする、請求項1から4のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックス。

【請求項6】 ヤング率が60GPa以上であることを特徴とする、請求項1から5のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックス。

【請求項7】 光通信部材用の熱硬化エポキシ系接着剤付着後の、 $-40^\circ C \sim +80^\circ C$ の温度範囲における熱膨張係数変化が $-5 \times 10^{-7}/K \sim +5 \times 10^{-7}/K$ であることを特徴とする、請求項1から6のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックス。

【請求項8】 $-40^\circ C \sim +80^\circ C$ の温度範囲における熱膨張ヒステリシスが20ppm以下であることを特徴とする請求項1から7のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックス。

【請求項9】 主結晶相の平均粒径が5 μm 未満であることを特徴とする、請求項1から8のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックス。

【請求項10】 結晶相は、 Al_2O_3 結晶を含有しないことを特徴とする請求項1から9のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックス。

【請求項11】 PbO 、 Na_2O および K_2O を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1から10のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックス。

【請求項12】 質量%で、

SiO_2	40～70%
Al_2O_3	10～42%
Li_2O	1～13%
B_2O_3	0～5%
BaO	0～3%

SrO	0～3%
MgO	0～10%
CaO	0～2%
ZnO	0～10%
P_2O_5	4%を越えて10%未満
ZrO_2	0～2%
TiO_2	0～4%
$TiO_2 + ZrO_2$	0.5～5.5%
HfO_2	0～3%
$As_2O_3 + Sb_2O_3$	0～2%

の各成分を含有することを特徴とする、請求項1から11のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックス。

【請求項13】 原ガラスを溶融、成形、徐冷後、 $550 \sim 800^\circ C$ で0.5～50時間、第1の熱処理を行い、次いで、 $600 \sim 950^\circ C$ で0.5～30時間、第2の熱処理して得られることを特徴とする請求項1から12のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックス。

【請求項14】 請求項1から13のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックスを用いることを特徴とする温度補償部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報通信分野、エネルギー関連分野、エレクトロニクス分野等の幅広い用途に使用でき、特に光通信分野においてファイバグレーティング(fiber grating)やコネクタなど光ファイバーを含むデバイスの一部として使用され、負の熱膨張係数を有しデバイスに温度補償を与えるガラスセラミックスおよびこれを利用した温度補償部材に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、光通信分野などにおいて光ファイバーが多用されている。光ファイバー関連のデバイスは温度により光ファイバー自体の特性に悪影響を与えないことが求められる。

【0003】例えば、光ファイバーのコネクタは、光電送装置や光測定器の入出力端子として、あるいは光通信線路内で光ケーブル同士を接続するものとして、利用されるものである。このような光ファイバーの固定、接続や保護を目的とするデバイスは、温度変化によるデバイスの膨張・収縮による歪みが、光ファイバーに悪影響を及ぼさないようにする為、所望の熱膨張係数を持つ材料を組み合わせた等の工夫が必要である。

【0004】またファイバグレーティングは、波長多重通信システムにおいて、狭帯域の波長選択特性を利用した、分散補償、半導体レーザーの波長安定化などを行うデバイスとして用途が拡大しつつある。しかし、コア部分の実効屈折率が温度によって変化するため、中心波長が温度依存性を持つことが知られている。よって、このようなファイバグレーティングにおいても、温度変化による影響を極力軽減することが求められている。

【0005】更に、光ファイバー関連の分野だけでなく、エネルギー関連分野や情報分野等で使用される各種装置、機器等においても、温度差から発生する歪みや内部応力の発生を防止するために、これら装置、機器等を構成するデバイスや精密部品の熱膨張係数を適切な値に調整することができ、さらに、寸法精度や寸法安定性、強度、熱的安定性なども満足させることができる材料が必要とされる。

【0006】従来においては、上記で述べたような温度変化の点で各種デバイスに適した材料としては、耐熱性が高く、熱膨張係数の値が小さい等の点から、セラミックス、ガラスセラミックス、ガラスおよび金属等が使用されている。

【0007】しかし、これらの材料は、熱膨張係数の大きなもの、すなわち温度が上昇すると膨張する性質を有し、これらの材料と共にデバイスに使用される他の材料の多くは正の熱膨張係数を有することから、デバイス全体の温度変化による影響を防ぐには、最適な材料であるとは必ずしも言えない。したがって、温度変化に対抗する材料としては、正の大きな熱膨張係数を打ち消すような、負の熱膨張係数、つまり温度が上昇すると収縮する性質をもつ材料が望まれているのである。

【0008】しかし、上記負の熱膨張係数を持つ材料は熱膨張係数が負の方向に行くにつれて、マイクロクラックが多くなる傾向があり、十分な機械的強度が得られず、加工時の研削液、及び有機系低粘性接着剤などを含浸し、セラミックスの本来の負膨張係数が打ち消され、所望の熱膨張係数が得られないことになり、上記のような温度補償材料として使用ができなくなる。このような問題点を解決するには、研削液、接着剤を含浸しない緻密化された材料で、より負膨張な材料が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】負熱膨張係数を有する材料としては、一般に、 β -ユークリプタイト、 β -ユークリプタイト固溶体、 β -石英および β -石英固溶体、あるいは該結晶を含む $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系セラミックス、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックス、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックス、チタン酸鉛、チタン酸ハフニウム、タングステン酸ジルコニウム、タングステン酸タンタルなどの無機物質などが知られている

【0010】特表2000-503967号公報には、非感熱性光学素子とその製造方法が記述されている。この素子は、負膨張性基板と、この基板の表面に取り付けられ、格子を有する光ファイバーとからなる。光ファイバー反射格子は、負膨張性基板に接合されることにより、格子の中心波長の変化が、接合しない場合は1.9 nmであったものが0.2 nmまでおさえられている。上記負膨張性基板は β -ユークリプタイト結晶を有するガラスセラミックスからなり、 $-40\sim 85^\circ\text{C}$ の温度範

囲において、熱膨張係数が $-20\times 10^{-7}\sim -100\times 10^{-7}/\text{K}$ であり、熱膨張ヒステリシスも20 ppm以下に抑えられている。

【0011】しかし、ここで用いられているガラスセラミックスは、負の熱膨張係数を得るために多数の微小亀裂を含み、結晶粒径は微小亀裂を形成すべく $5\mu\text{m}$ よりも大きいものである。このような材料は十分な機械的強度が得られないうえに、加工時に薬品の含浸等が起り易い。また微小亀裂を含むために、粘性の低い有機系接着剤を使用すると、微小亀裂部分に大きな熱膨張係数を持つ有機系接着剤が含浸し、よりセラミックス本来の負の熱膨張性が打ち消され、結局所望の熱膨張係数が得られないことになる。

【0012】また結晶相には Al_2TiO_5 を含む。 Al_2TiO_5 は、著しい熱膨張異方性を持つため、焼結体の熱膨張収縮曲線にヒステリシスを生じ、繰り返し測定の結果が一般に一致せず、また亀裂の存在が不可欠であるため、強度を大きくすることが困難であることが知られている。さらに、製造工程においては、結晶化させるためにガラス体を少なくとも 1300°C において3時間以上熱処理しないと、十分な負の熱膨張係数が得られておらず、製造時のコストが高くなる。

【0013】特開2000-313654号公報には、結晶粉末、ガラス粉末等を焼成し、結晶粒界中にマイクロクラックを多数発生させることにより、 $-30\times 10^{-7}\sim -85\times 10^{-7}/\text{K}$ の負の熱膨張係数のセラミック焼成体からなる温度補償用部材が開示されている。しかし、焼成セラミックスは粒子径が比較的大きく、また、マイクロクラックを生じているので、研削液、接着剤等を含浸したときに熱膨張係数が大きく変化してしまい、実用化は困難である。

【0014】特開平2-208256号公報には、主結晶相が β -石英固溶体および/または亜鉛ベタライト固溶体である、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の低熱膨張性セラミックスが開示されているが、このセラミックスは、実施例に見られるとおり、熱膨張係数をもっとも低いものでも $-2.15\times 10^{-6}/\text{K}$ ($-21.5\times 10^{-7}/\text{K}$)であり、十分に低い負の熱膨張係数を有しているとは言い難い。

【0015】さらに、このセラミックスは、高温で昇華しやすい ZnO 成分を多量に含有しているため、上記公報には、親ガラス（原ガラス）を形成する際に、長時間の溶融は好ましくないと記載され、上記公報の実施例に見られるとおり、その溶融時間は10分と極端に短いものである。しかし、このような短時間では、高温であっても SiO_2 および Al_2O_3 成分が十分に溶融せず溶け残るため、均質な親ガラスを得ることができず、このように不均質な親ガラスを結晶化しても均質なセラミックスを得ることはできない。

【0016】仮に、ガラスを溶融する際、通常行われる

ように数時間溶融すれば、溶け残りについては解消できるが、その場合、 ZnO 成分が昇華して親ガラスの組成が変動してしまい、やはり、均質なセラミックスを安定して得ることができない。また、上記実施例の溶融温度は $1620^{\circ}C$ と高温であり、製造コストが高くなる。

【0017】また米国特許5694503号公報は、屈折率グレーティングを具備した光ファイバーを負の熱膨張係数を有する支持部材に取り付けたパッケージを提供している。負膨張材料としては、 Zr -タングステン酸塩または Hf -タングステン酸塩ベースの組成物を使用しており、 $-4.7 \sim -9.4 \times 10^{-6}/K$ の熱膨張係数を持つ ZrW_2O_8 を調整して、 $-9.4 \times 10^{-6}/K$ の材料を得ている。この材料を支持部材としその上に適切な応力をかけた状態で光ファイバーを固定することにより、温度変化による波長の変化をなくすることができるとしている。

【0018】しかし、 ZrW_2O_8 や HfW_2O_8 の材料では、熱膨張係数を調整するために、粉末状態の Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 CaO 、 Y_2O_3 などの正の熱膨張係数を有する材料を、適宜に加えてその混合物を焼結体とするという煩雑な手順を踏まなければならない。また異なる材料を混合しなければならないため、相応の技術や設備を必要とし、また均質なものであるとは限らない。これに加えて、 ZrW_2O_8 や HfW_2O_8 は $157^{\circ}C$ 付近で相転移がおき、熱膨張曲線には屈曲がみられるため、広範な温度域において熱的に安定であるとは言えない。

【0019】その他に、負の熱膨張係数を有する物質として、WO97/14983号公報や特開平10-90555号公報に液晶ポリマーが記載されている。しかし、液晶ポリマーは結晶性樹脂であることから、結晶の配向性が強く、たとえば射出成形品ではソリなどの問題がある。また配向方向の熱膨張係数が $-100 \times 10^{-7}/K$ 程度という非常に大きい負の値を持つものは、配向方向以外の熱膨張係数は大きな正の値を有するという欠点があり、曲げ強さや弾性率などの物性値も方向により大きく異なってしまい、デバイスには使いにくい材料である。

【0020】以上のように、従来の負の熱膨張係数を有する材料は、いくつかの問題点を有しているため、光通信分野、エネルギー関連分野、情報分野、その他の各種分野であり使用されていないのが実状である。

【0021】本発明の目的は、上記実状に鑑み、光通信分野、エネルギー関連分野や情報分野等で使用される際の一般的な温度範囲である $-40^{\circ}C \sim +80^{\circ}C$ において、緻密性から研削液、接着剤等を含浸せず、負の熱膨張係数を有し、低コストで、組成・物性の点で安定的に生産できるガラスセラミックスおよびこれを用いた温度補償部材を提供することである。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するため種々の試験研究を重ねた結果、特定組成範囲の $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスを熱処理して、微細な結晶粒子を析出させることにより、材料の安定性を向上させ、微小亀裂の発生を抑制し、かつ異方性を持たないガラスセラミックスを得ることに成功し、これが温度補償用材料として好適であることを見だし本発明をなすに至った。

【0023】すなわち、請求項1に記載の発明は、4質量%以上の P_2O_5 を含有し、主結晶相が、 β -ユークリプタイト($\beta-Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、 β -ユークリプタイト固溶体($\beta-Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 固溶体)、 β -石英($\beta-SiO_2$)および β -石英固溶体($\beta-SiO_2$ 固溶体)の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とするガラスセラミックスであり、請求項2に記載の発明は、 $-40^{\circ}C \sim +80^{\circ}C$ の温度範囲における熱膨張係数が $-5 \times 10^{-7} \sim -90 \times 10^{-7}/K$ であることを特徴とする、請求項1に記載のガラスセラミックスであり、請求項3に記載の発明は、 $-40^{\circ}C \sim +80^{\circ}C$ の温度範囲における熱膨張係数が $-5 \times 10^{-7} \sim -80 \times 10^{-7}/K$ であることを特徴とする、請求項1または2に記載のガラスセラミックスであり、請求項4に記載の発明は、 $-40^{\circ}C \sim +80^{\circ}C$ の温度範囲における熱膨張係数が $-5 \times 10^{-7} \sim -60 \times 10^{-7}/K$ であることを特徴とする、請求項1から3のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックスであり、請求項5に記載の発明は、ヤング率が $20GPa$ 以上であることを特徴とする、請求項1から4のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックスであり、請求項6に記載の発明は、ヤング率が $60GPa$ 以上であることを特徴とする、請求項1から5のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックスであり、請求項7に記載の発明は、光通信部材用の熱硬化エポキシ系接着剤付着後の、 $-40^{\circ}C \sim +80^{\circ}C$ の温度範囲における熱膨張係数変化が $-5 \times 10^{-7}/K \sim +5 \times 10^{-7}/K$ であることを特徴とする、請求項1から6のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックスであり、請求項8に記載の発明は、 $-40^{\circ}C \sim +80^{\circ}C$ の温度範囲における熱膨張ヒステリシスが $20ppm$ 以下であることを特徴とする請求項1から7のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックスであり、請求項9に記載の発明は、主結晶相の平均粒径が $5\mu m$ 未満であることを特徴とする、請求項1から8のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックスであり、請求項10に記載の発明は、結晶相は、 Al_2TiO_5 結晶を含有しないことを特徴とする請求項1から9のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックスであり、請求項11に記載の発明は、 PbO 、 Na_2O および K_2O を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1から10のうちのいずれか一項記載のガラスセラミックスであり、請求項12に記載の発明は、質量%で、

	7
SiO ₂	40～70%
Al ₂ O ₃	10～42%
Li ₂ O	1～13%
B ₂ O ₃	0～5%
BaO	0～3%
SrO	0～3%
MgO	0～10%
CaO	0～2%
ZnO	0～10%
P ₂ O ₅	4%を超えて10%未満
ZrO ₂	0～2%
TiO ₂	0～4%
TiO ₂ +ZrO ₂	0.5～5.5%
HfO ₂	0～3%
As ₂ O ₃ +Sb ₂ O ₃	0～2%

の各成分を含有することを特徴とする、請求項1から11のうちいずれか一項記載のガラスセラミックスであり、請求項13に記載の発明は、原ガラスを溶解、成形、徐冷後、550～800℃で0.5～50時間、第1の熱処理を行い、次いで、600～950℃で0.5～30時間、第2の熱処理して得られることを特徴とする請求項1から12のうちいずれか一項記載のガラスセラミックスであり、請求項14に記載の発明は、請求項1から13のうちいずれか一項記載のガラスセラミックスを用いることを特徴とする温度補償部材である。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスについて、詳細を説明する。なお、本発明において、ガラスセラミックスとは、ガラスを熱処理することによりガラス相中に結晶相を析出させて得られる材料であり、ガラス相および結晶相から成る材料のみならず、ガラス相すべてを結晶相に相転移させた材料、すなわち、材料中の結晶量（結晶化度）が100質量%のものも含む。また構成成分の組成については全て質量%である。

【0025】また、本明細書において主結晶相とは、析出比が比較的大きい結晶相全てを指す。すなわち、X線回折におけるX線チャート（縦軸はX線回折強度、横軸は回折角度）において、もっとも析出割合の多い結晶相のメインピーク（最も高いピーク）のX線回折強度を100とした場合、各析出結晶相のメインピーク（各結晶相における最も高いピーク）のX線回折強度の比（以下、X線強度比という）が、30以上あるものを主結晶相という。ここで、主結晶相以外の結晶のX線強度比は20未満が好ましく、更に好ましくは10未満、最も好ましくは5未満である。

【0026】また、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの主結晶相は、β-ユークリプタイト（β-Li₂O・Al₂O₃・2SiO₂）、β-ユークリプタイト固溶体（β-Li₂O・Al₂O₃・2SiO₂固溶体）、β

8

-石英（β-SiO₂）、β-石英固溶体（β-SiO₂固溶体）の中から選ばれる少なくとも1種以上からなる。ここで、固溶体とは、β-ユークリプタイト、あるいはβ-石英それぞれの結晶において、一部が結晶を構成する元素以外の元素に置換されていたり、結晶間に原子が侵入しているものを言う。

【0027】これら主結晶相は、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの熱膨張係数に寄与する重要な要素である。特定組成を有する原ガラスを所定の条件で熱処理することにより、正の熱膨張係数を有するガラス相中に、負の熱膨張係数を有する上記主結晶相を析出させ、または、ガラス相すべてを上記主結晶相を含む結晶相に相転移させて、ガラスセラミックス全体として熱膨張係数を所望の負の数値範囲内に制御する事が可能となる。

【0028】これらの主結晶相の種類およびガラスセラミックス全体に対する結晶化度は、特定組成範囲内におけるLi₂O、Al₂O₃およびSiO₂の含有割合、および後述する結晶化のための全ての熱処理温度によって決定される。

【0029】平均結晶粒径とは、多結晶体を構成する結晶粒子の大きさの平均値を表す。測定はSEM観察により行う。平均結晶粒径が大きいと、表面状態が粗くなり、緻密な材料が得にくくなり、また微小亀裂の原因となり易い。そのため、粒径（平均）は5μm未満が好ましく、さらに好ましい範囲は3μm未満、最も好ましい範囲は2μm未満である。

【0030】本明細書において、熱膨張係数（coefficient of thermal expansion）とは、平均線膨張係数（average linear thermal expansion）を指している。各種デバイスの温度補償部材として使用するためには、熱膨張係数は $-5 \times 10^{-7} \sim -90 \times 10^{-7} / \text{K}$ が好ましく、光通信関連のデバイスに用いる場合は $-5 \times 10^{-7} \sim -85 \times 10^{-7} / \text{K}$ が好ましく、 $-5 \times 10^{-7} \sim -80 \times 10^{-7} / \text{K}$ がより好ましい。特にファイバグレーティングデバイスの温度補償用材料として熱膨張係数が変化しないよう、熱膨張係数は $-5 \times 10^{-7} \sim -60 \times 10^{-7} / \text{K}$ が好ましく、 $-5 \times 10^{-7} \sim -40 \times 10^{-7} / \text{K}$ がより好ましく、 $-5 \times 10^{-7} \sim -30 \times 10^{-7} / \text{K}$ が特に好ましい。

【0031】本発明のガラスセラミックスのヤング率は20GPa以上であることが好ましく、40GPa以上であることがより好ましく、60GPa以上であることが特に好ましい。

【0032】本発明のガラスセラミックスは、有機系接着剤や水分等が付着しても熱膨張係数変化が $-5 \times 10^{-7} / \text{K} \sim +5 \times 10^{-7} / \text{K}$ と小さいことが好ましい。具体的には、光通信部材用の熱硬化エポキシ系接着剤付着後の熱膨張係数変化が $-5 \times 10^{-7} / \text{K} \sim +5 \times 10^{-7} / \text{K}$ であることが好ましく、 $-3 \times 10^{-7} / \text{K} \sim +3 \times 10^{-7} / \text{K}$ であることがより好ましい。

【0033】熱膨張ヒステリシスとは、熱膨張係数の測定において、低温から高温へ、そして高温から低温への測定を行い $\Delta L/L$ 曲線を描いた場合、昇温時と降温時で最も曲線が離れている温度における $\Delta L/L$ 値の差（すなわち各温度における昇温および降温時の熱膨張率差の極大値）である。各種温度補償用部材として使用する場合、昇温時と降温時の熱膨張係数が大きく異なる、つまり昇降温において材料形状が変化するということは、温度補償を行うことができない。この熱膨張ヒステリシスについて、種々検討した結果、熱膨張ヒステリシスを20ppm以下とすることにより温度補償用部材として適用できることを見出した。なお、より好ましい熱膨張ヒステリシスは18ppm以下であり、さらに好ましい範囲は15ppm以下であり、特に好ましくは13ppm以下であり、最も好ましくは5ppm以下である。

【0034】本発明のガラスセラミックスの SiO_2 、 Li_2O および Al_2O_3 成分は、主結晶相である β -ユークリプタイト、 β -ユークリプタイト固溶体、 β -石英、 β -石英固溶体の構成要素となる重要な成分である。

【0035】 SiO_2 成分は、負の熱膨張係数をもつ上記主結晶の主成分であるが、その量が40%未満の場合には所望の主結晶相が十分に析出し難くなり、70%を超えると、ガラスの熔融清澄が困難になる上に、所望主結晶相以外の結晶相が析出することから、 SiO_2 成分量の好ましい範囲は40~70%であり、より好ましい範囲は45~65%である。

【0036】 Al_2O_3 成分は、10%未満では、ガラスの熔融が困難となるため原ガラスの均質性が低下し、また、所望の主結晶相が必要量生成しにくくなる。一方、42%を超えると融点が高温になりすぎ、ガラスの熔融清澄が困難になるため、 Al_2O_3 成分の望ましい範囲は、10~42%であり、さらに好ましい範囲は15~40%、最も好ましい範囲は18~35%である。

【0037】 Li_2O 成分は、1%未満であると原ガラスの熔融が困難となり、必要な量の所望の主結晶相が得られなくなる。また、13%を超えると、ガラス化しにくくなり、その上、熱処理後のガラスセラミックスの強度が低下するため、好ましい範囲は1~13%であり、最も好ましい範囲は3~10%である。

【0038】 B_2O_3 成分は、原ガラスの溶融性改善等の目的で任意に添加できるが、本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスのガラス相部分となる成分であり、その量が5%を超えると、所望の主結晶相の生成に支障をきたし、ガラスセラミックスの耐熱性が悪化する。

【0039】 BaO 成分は、 β -ユークリプタイト固溶体（ β - $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 固溶体）および β -石英固溶体（ β - SiO_2 固溶体）の構成要素となる重要な成分であるが、これら各成分の量が3%を超え

るとガラスの熱膨張係数が大きくなり、ガラスセラミックスの熱膨張係数が大きくなる。また0.5%以上添加することにより、原ガラスの溶解時に、るつぼの白金と原ガラス中の他の金属元素とが合金化するのを防ぐとともに、原ガラスの耐失透性を維持する効果があるため、できれば0.5%以上含有することが好ましく、さらに好ましくは0.5~2.5%、最も好ましい範囲は0.5~2.0%である。

【0040】 SrO 成分も β -ユークリプタイト固溶体（ β - $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 固溶体）および β -石英固溶体（ β - SiO_2 固溶体）の構成要素となる重要な成分であるが、これら各成分の量が3%を超えるとガラスの熱膨張係数が大きくなり、ガラスセラミックスの熱膨張係数が大きくなる。しかし他のRO（金属酸化物）成分と組み合わせることにより熱膨張ヒステリシスを小さくする効果があるため、できれば0.5%以上含有することが好ましく、さらに好ましくは0.5~2.5%、最も好ましい範囲は0.5~2.0%である。

【0041】また MgO 成分はガラスの熔融清澄を向上させる効果を有するが、ガラスセラミックスの熱膨張係数を大きくする効果が有るため、10%を超えると、ガラスの安定性が悪くなる。好ましくは5%まで、さらに好ましくは2%以下であることが、望ましい。

【0042】 CaO 成分はガラスの熔融清澄を向上させる効果を有するが、2%を超えると、十分な負の熱膨張係数が得られなくなるため、好ましくは2%まで、さらに好ましくは1.5%以下がよい。

【0043】 ZnO 成分は、ガラスの熔融清澄を向上させる効果およびガラスセラミックスの熱膨張係数を負にする効果を有するが、10%を超えるとガラスの安定性が悪くなる。好ましい範囲は8%を超えない範囲であり、さらに好ましくは0.5~5%である。

【0044】 P_2O_5 成分は結晶核形成剤として作用し、かつガラスフォーマーとして作用する。原ガラスの失透性を防止する為に4%以上が好ましく、4%を超えることがより好ましい。また、10%を超えると原ガラスの熔融清澄が困難となり、未熔融物が発生することがあるが、10%未満が好ましく、9%以下がより好ましく、8%以下が特に好ましい。

【0045】 ZrO_2 および TiO_2 の各成分は、いずれも結晶核形成剤として作用するが、これら各成分の量が、それぞれ2%、3%を超えると、原ガラスの熔融清澄が困難となり、未熔融物が発生することがある。尚、 ZrO_2 の好ましい範囲は0~2.0%、最も好ましい範囲は1.0~1.5%であり、 TiO_2 の好ましい範囲は0~4.0%、最も好ましい範囲は0.5~2.5%である。また $TiO_2 + ZrO_2$ が5.5%をこえると所望の熱膨張係数が得られにくくなるため5.5%までとするのが望ましい。

【0046】 HfO_2 成分は、原ガラスの熱膨張係数を小さくする成分であるが、3%を超えると溶解性が悪化する。もっとも好ましい範囲は2%以下である。

【0047】 As_2O_3 および Sb_2O_3 成分は、均質な製品を得るためガラス熔融の際の澄清剤として添加し得るが、これらの成分の量は、合計で2%までで十分である。なお、上記成分の他に本発明のガラスセラミックスの所望の特性を損なわない範囲で、 F_2 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 SnO_2 、 CoO 、 NiO 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 Yb_2O_3 、 CeO_2 、 Cs_2O 等を各々3%まで添加することができる。

【0048】なお、 PbO 成分は、環境上好ましくない成分であり、また、 Na_2O および K_2O 成分は、成膜や洗浄などの後工程において、これらのイオンが拡散して本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの物性が変化してしまうので、 PbO 、 Na_2O および K_2O 成分を実質的に含有しないことが好ましい。

【0049】以上の組成を有する本発明のガラスセラミックスは、以下の方法により製造する。まず、上述した組成になるように酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩などのガラス原料を秤量、調合し、坩堝などに入れ、約1300~1550℃で約6時間~8時間、攪拌しながら熔融し、澄清な状態の原ガラスを得る。次に以下の方法で、結晶化を行う。

【0050】前述のように、原ガラスを熔融した後、金型等にキャストして成形および徐冷する。

*

成分	単位	1	2	3
SiO_2		54.0	45.0	54.0
P_2O_5		5.0	8.0	4.0
Al_2O_3		24.0	31.5	24.0
Li_2O		4.0	10.0	5.0
MgO		1.0		1.0
ZnO		4.5		4.5
BaO		1.0	2.0	1.0
CaO		1.0		1.0
TiO_2		2.5	1.5	2.5
ZrO_2		2.0	1.5	2.0
Sb_2O_3			0.5	
As_2O_3		1.0		1.0
合計	[質量%]	100.0	100.0	100.0
溶解温度		1520℃	1490℃	1520℃
核形成温度・時間		700℃×5h	610℃×5h	700℃×5h
核成長温度・時間		780℃×5h	720℃×5h	700℃×5h
熱膨張係数	[$10^{-7}/\text{K}$]	-12	-30	-7
熱膨張係数変化	[ppm]	2	4	1
接着剤付着後の熱膨張係数	[$10^{-7}/\text{K}$]	-14	-31	-7
熱膨張係数変化	[$10^{-7}/\text{K}$]	-2	-1	0
ヤング率	[GPa]	92	100	90
剛性率	[GPa]	39	39	38
ポアソン比		0.2	0.3	0.2
曲げ強度	[MPa]	140	142	136

*【0051】次に、熱処理を行う。まず、550~800℃の温度で保持し、核形成を促す(第1の熱処理)。この核形成温度は550℃より低くても、あるいは800℃より高くても所望の結晶核が生成し難い。さらに好ましくは580~750℃、最も好ましい範囲は600~700℃である。また熱処理時間については、所望の特性を得るためには、0.5~50時間に設定することが望ましく、より好ましい特性および生産性・コストの点から1~30時間であれば更に好ましい。

【0052】核形成後、600~950℃の温度で、結晶化する(第2の熱処理)。この結晶化温度が600℃より低いと十分な量の主結晶相が成長し難く、950℃より高いと原ガラスが軟化変形もしくは再溶解し易くなるため望ましくない。好ましくは600~900℃、最も好ましい範囲は650~800℃である。結晶化後は、5.0℃/h以下、さらに好ましくは2.5℃/h以下の速度で徐冷することが望ましい。

【0053】結晶化温度についても、0.5~30時間に設定することが望ましく、第1の熱処理と同様の理由から1~20時間であれば、更に好ましい。

【0054】

【実施例】次に本発明の負熱膨張性ガラスセラミックスの実施例を説明する。なお、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0055】

【表1】

成分	単位	4	5	6
SiO ₂		53.5	55.0	51.5
P ₂ O ₅		5.0	8.0	5.0
Al ₂ O ₃		26.0	24.0	28.0
Li ₂ O		4.0	4.0	4.0
MgO		0.5		0.5
ZnO		4.5	3.5	4.5
BaO		0.5		0.5
CaO		0.5		0.5
TiO ₂		2.5	2.5	2.5
ZrO ₂		2.0	2.0	2.0
Sb ₂ O ₃				
As ₂ O ₃		1.0	1.0	1.0
合計	[質量%]	100.0	100.0	100.0
溶解温度		1500℃	1500℃	1530℃
核形成温度・時間		700℃×5h	700℃×5h	700℃×5h
核成長温度・時間		780℃×5h	780℃×5h	780℃×5h
熱膨張係数	[10 ⁻⁷ /K]	-11	-8	-12
熱膨張係数変化	[ppm]	-2	2	2
接着剤付着後の熱膨張係数	[10 ⁻⁷ /K]	-13	-7	-12
熱膨張係数変化	[10 ⁻⁷ /K]	-2	+1	0
ヤング率	[GPa]	91	90	98
剛性率	[GPa]	37	38	38
ポアソン比		0.2	0.2	0.3
曲げ強度	[MPa]	115	128	126

【0057】表1および表2には、本発明のガラスセラミックスの実施例No. 1～No. 6について、組成比、溶解温度、核形成温度、核形成時間、核成長温度、核成長時間、熱膨張係数、エポキシ系接着剤付着後の熱膨張係数、ヤング率、剛性率、ポアソン比、曲げ強度を示した。また、図1に実施例1の接着剤付着前後の熱膨張曲線を示す。

【0058】実施例1～6のガラスセラミックスは、次のように製造した。まず、表1および表2の組成となるように酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等のガラス原料を秤量、調合し、白金ルツボに入れ、これを通常の溶解装置を用いて表1、2に記した溶解温度で6～8時間溶解、攪拌した。

【0059】次に、溶解した原ガラスを金型にキャストして成形した後、徐冷し、それぞれガラス成形体を得た。この後、ガラス成形体をそのまま結晶化炉に入れて、加熱、昇温し、表1、表2に示した核形成温度、核形成時間にて結晶核を形成した。続いて加熱、昇温して、同じく表1、表2で示した核成長温度、核成長時間にて結晶化した後、50℃/h以下の速度で徐冷してガラスセラミックスを得た。

【0060】所望の形状になるように切断研磨などの加工を行い、加工後に150℃/h程度の速度で昇温し、200～400℃で3時間程度保温し、その後50℃/h、好ましくは5～10℃/h程度の降温速度で冷却した。

【0061】以上のようにして得られた各実施例のガラスセラミックスから、直径5mm、長さ20mmの試料

を切り取り、(株)リガク製TAS200熱機械分析装置により、-40℃～+80℃の温度範囲における熱膨張係数及びヒステリシスを測定した。その後、測定した材料に市販の光通信部材用の熱硬化エポキシ系接着剤を付着させ、100℃/hで昇温し100℃、1hにて熱硬化した後、室温まで徐冷した。このサンプルを、再度(株)リガク製TAS200熱機械分析装置により、温度範囲-40℃～+80℃における熱膨張係数を測定した。

【0062】以下に比較例の説明をする。

(比較例1) 比較として、質量%でSiO₂ 50.3%、Al₂O₃ 36.7%、Li₂O 9.7%、TiO₂ 3.3%の原料を秤量、調合した後、1600℃で溶解し、ガラス成形体を得て、1300℃、4hにて結晶化を行い、熱膨張係数が $-78 \times 10^{-7}/K$ のガラスセラミックスを得た。また、実施例と同様に接着剤付着後の熱膨張係数は $1.0 \times 10^{-7}/K$ であった。図2に接着剤付着前後の熱膨張曲線を示す。

【0063】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明のガラスセラミックスは、特定組成範囲のLi₂O-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂系ガラスを熱処理して、結晶化することにより、-40℃～+80℃の温度範囲において負膨張の熱膨張係数を有し、かつ水や有機系接着剤を付着させても熱膨張係数の変化が $-5 \times 10^{-7} \sim +5 \times 10^{-7}/K$ である。したがって光通信分野でしばしば利用される、ファイバーブラッググレーティングやコネクタ、光ファイバーのカブラ、光導波路などの光デバイスにおいて、

熱膨張係数が正である材料と有機系接着剤により、組み合わせて使用することによりデバイスに温度補償を与えることができる。

【0064】また、熱的安定性を有し、また各種特性の点で異方性を持たない材料である上に、微細な結晶粒子を析出させることで、微小亀裂の発生を抑制し、機械的強度に優れている。更には、今まで問題となっていた洗浄、ファイバー接着による熱膨張係数変化という問題もなくなり、加工性に優れるため、コネクタのフェルールなどへの使用も可能である。

【0065】たとえば、直径(ϕ)1.25mm、長さ6.5mmの円筒に ϕ 0.125mmの細穴を形成する場合、一般的な加工方法では非常に難しい。本発明のガラスセラミックスでは、まず半円筒に研削し、その表面を鏡面研磨してから、中央に深さ0.063mm程度の半円形もしくはV字状の溝を形成し、これを2個はりあわせれば、所望の細穴を得ることができる。またこの *

* 際、溝の端部側を深く(例えば0.45mm)し徐々に浅くなるようにテーパを形成し、細穴の端部がラッパ状になるように加工しておく、ファイバーをスムーズに挿入することができる。

【0066】光通信分野の他にもエネルギー関連分野、情報通信分野、エレクトロニクス分野など、幅広い用途に、バルク状で温度補償部材として使用できる。

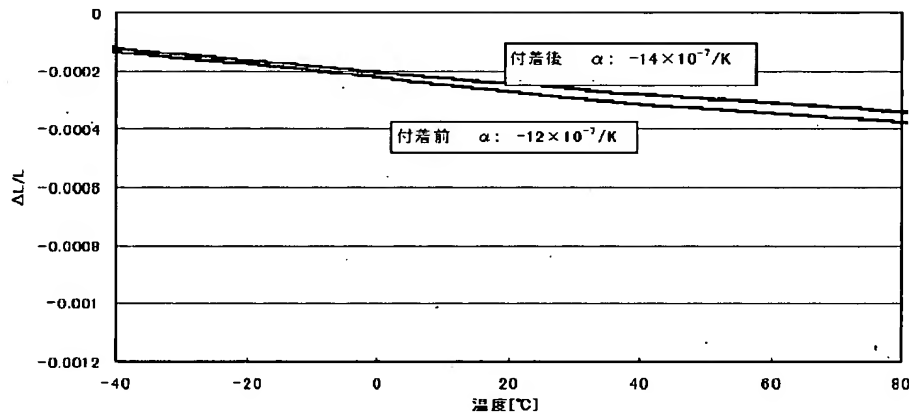
【0067】また、本発明のガラスセラミックスは、従来に比べて、比較的低温で原ガラスを熔融して製造することができ、さらに結晶化の熱処理温度も低い、低コストで生産できる。しかも、組成中に不安定な成分を含まず、組成比を容易に制御できる成分であることから、組成・物性の点においても安定的に生産できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の接着剤付着前後の熱膨張曲線

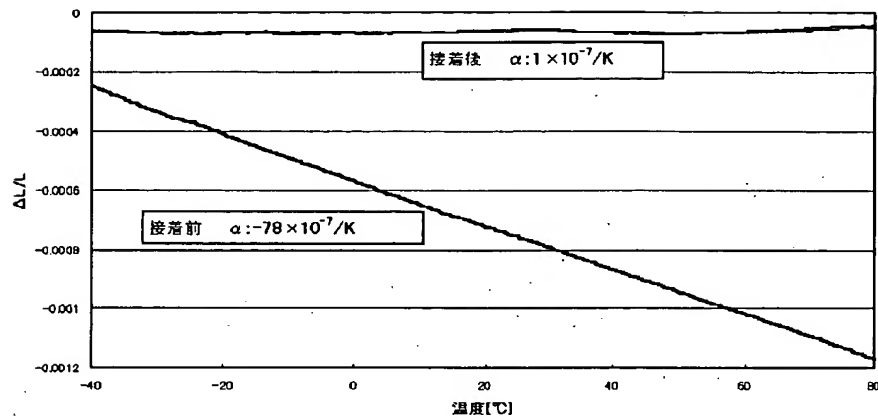
【図2】比較例1の接着剤付着前後の熱膨張曲線。

【図1】



【0001】

【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G015 EA02

4G062 AA11 BB06 BB09 CC04 DA05
 DA06 DB04 DB05 DC01 DC02
 DD03 DE01 DE02 DE03 DF01
 EA03 EA04 EB01 EC01 ED01
 ED02 ED03 EE01 EE02 EE03
 EF01 EF02 EF03 EG01 EG02
 EG03 FA01 FA10 FB01 FB02
 FB03 FC01 FC02 FC03 FD01
 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01
 FK01 FL01 GA01 GA10 GB01
 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03
 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13
 HH15 HH17 HH18 HH20 JJ01
 JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10
 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
 MM04 NN01 NN30 NN33 QQ01
 QQ02 QQ09 QQ11

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192385

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl. C03C 10/12
C03B 32/02
C03C 10/14

(21)Application number : 2001-385401 (71)Applicant : OHARA INC

(22)Date of filing : 19.12.2001 (72)Inventor : KISHI TAKAYUKI

(54) GLASS-CERAMICS AND TEMPERATURE-COMPENSATED MEMBER**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide glass-ceramics that have a negative coefficient of thermal expansion and can be stably produced in composition and physical properties at a low cost, and to provide a temperature-compensated member.

SOLUTION: The glass-ceramics comprises 40-70% of SiO₂, 10-42% of Al₂O₃, 1-13% of Li₂O, 0-5% of B₂O₃, more than 4% to less than 10% of P₂O₅, 0-2% of ZrO₂ and 0.5-5.5% of TiO₂+ZrO₂, by mass. The glass-ceramics has a main crystal phase comprising at least one or more selected from the group consisting of β -eucryptite (β -Li₂O-Al₂O₃-2SiO₂), a β -eucryptite solid solution (β -Li₂O-Al₂O₃-2SiO₂ solid solution), β -quartz (β -SiO₂) and a β -quartz solid solution (β -SiO₂ solid solution). The glass-ceramics has a coefficient of thermal expansion in a temperature range from -40° C to +80° C of -5×10^{-7} to $-90 \times 10^{-7}/k$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration][Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection][Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Crystallized glass with which P2O₅ more than 4 mass % are contained, and the main crystal phase is characterized by being at least one or more sorts chosen from beta-eucryptite (beta-Li₂O-aluminum₂O₃ and 2SiO₂), the beta-eucryptite solid solution (beta-Li₂O-aluminum₂O₃ and 2SiO₂ solid solution), beta-quartz (beta-SiO₂), and beta-quartz solid solution (beta-SiO₂ solid solution).

[Claim 2] - Crystallized glass according to claim 1 characterized by coefficients of thermal expansion in a 40 degrees C - +80 degrees C temperature requirement being -5×10^{-7} - $-90 \times 10^{-7}/K$.

[Claim 3] - Crystallized glass according to claim 1 or 2 characterized by coefficients of thermal expansion in a 40 degrees C - +80 degrees C temperature requirement being -5×10^{-7} - $-80 \times 10^{-7}/K$.

[Claim 4] - It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-3 characterized by coefficients of thermal expansion in a 40 degrees C - +80 degrees C temperature requirement being -5×10^{-7} - $-60 \times 10^{-7}/K$.

[Claim 5] It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-4 characterized by Young's modulus being 20 or more GPas.

[Claim 6] It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-5 characterized by Young's modulus being 60 or more GPas.

[Claim 7] It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-6 characterized by coefficient-of-thermal-expansion change in a -40 degrees C - +80 degrees C temperature requirement after heat-curing epoxy system adhesives adhesion for optical-communication members being $-5 \times 10^{-7}/K$ - $+5 \times 10^{-7}/K$.

[Claim 8] - It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-7 characterized by a thermal-expansion hysteresis in a 40 degrees C - +80 degrees C temperature requirement being 20 ppm or less.

[Claim 9] It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-8 characterized by mean particle diameter of the main crystal phase being less than 5 micrometers.

[Claim 10] A crystal phase is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-9 characterized by not containing aluminum₂TiO₅ crystal.

[Claim 11] It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-10 characterized by not containing PbO, Na₂O, and K₂O substantially.

[Claim 12] By mass %, SiO₂ 40 - 70%, aluminum₂O₃ 10 - 42%, Li₂O 1 - 13%, B₂O₃ 0 to 5%, BaO 0 to 3%, SrO 0 to 3%, MgO 0 to 10%, CaO 0 to 2%, ZnO 0-10%, P₂O₅ 4% is exceeded. Less than 10% ZrO₂ 0-2%, TiO₂ 0-4%, TiO₂+ZrO₂ 0.5-5.5%, HfO₂ 0-3%, As₂O₃+Sb₂O₃ It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-11 characterized by containing 0 - 2% of each component.

[Claim 13] It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-12 characterized by performing 1st heat treatment at 550-800 degrees C after melting, shaping, and annealing for 0.5 to 50 hours, and for the 2nd heat-

treating original glass at 600-950 degrees C subsequently for 0.5 to 30 hours, and being obtained.

[Claim 14] A temperature-compensation member characterized by using crystallized glass given in any 1 term among claims 1-13.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention can be used for broad uses, such as information and communication fields, the energy related field, and the electronics field, is used as some devices which contain optical fibers, such as a fiber grating (fiber grating) and a connector, especially in the optical-communication field, and relates to the temperature-compensation member using the crystallized glass and this which have a negative coefficient of thermal expansion and give temperature compensation to a device.

[0002]

[Description of the Prior Art] In current, the optical-communication field, etc., the optical fiber is used abundantly. It is called for that an optical-fiber-related device does not have an adverse effect on the property of the optical fiber itself with temperature.

[0003] For example, the connector of an optical fiber is used as the input/output terminal of a photoelectrical feeder or a light measurement machine, or a thing which connects optical cables in an optical-communication line. In order to make it distortion by expansion and contraction of the device by the temperature change not have an adverse effect on an optical fiber, the device of combining a material with a desired coefficient of thermal expansion is required for the device aiming at immobilization, connection, and protection of such an optical fiber.

[0004] Moreover, in a wave-length-multiple-telecommunication system, a use is expanding a fiber grating as a device which performs distributed compensation, wavelength stabilization of semiconductor laser, etc. using the wavelength selection property of a narrow-band. However, since the effective index of a core portion changes with temperature, it is known that main wavelength has temperature dependence. Therefore, also in such a fiber grating, mitigating the effect by the temperature change as much as possible is called for.

[0005] Furthermore, also in various equipments, a device, etc. which are used in not only an optical fiber-related field but the energy related field, the information field, etc., in order to prevent generating of distortion generated from a temperature gradient, or internal stress, the coefficient of thermal expansion of the device which constitutes these equipments, a device, etc., or precision components can be adjusted to a suitable value, and the material into which dimensional accuracy, dimensional stability and reinforcement, thermal stability, etc. can be satisfied is needed further.

[0006] In the former, the ceramics, crystallized glass, glass, a metal, etc. are used from points, like as a material which fitted various devices in respect of a temperature change which was described above, thermal resistance is high and the value of a coefficient of thermal expansion is small.

[0007] However, these materials have the property to expand if the thing which has a big coefficient of thermal expansion, i.e., temperature, goes up, and it cannot necessarily be said that many of other materials used for a device with these materials are optimal materials in order to prevent the effect by the temperature change of the whole device, since it has a positive coefficient of thermal expansion. Therefore, a material with the property which will be contracted if a negative coefficient of thermal expansion which negates a positive big coefficient of thermal expansion as a material which opposes a temperature change, i.e., temperature, rises is desired.

[0008] However, it will sink in, the original negative expansion coefficient of the ceramics will be negated, a desired coefficient of thermal expansion will be obtained, and an activity becomes impossible [there is an inclination for the micro crack of the material with the above-mentioned negative coefficient of thermal expansion to increase as a coefficient of thermal expansion goes in the negative direction, and sufficient mechanical strength is not obtained, but / the grinding fluid at the time of processing organic system low viscosity adhesives, etc.] as above temperature-compensation materials. the material which does not sink in grinding fluid and adhesives in order to solve such a trouble and by which eburnation was carried out -- more -- negative -- a material [****] is desired.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is [0010] by which mineral matter, such as b eucryptite, the b eucryptite solid solution, beta-quartz and beta-quartz solid solution or the Li_2O -aluminum₂₀₃- SiO_2 system ceramics including this crystal, Li_2O -aluminum₂₀₃- SiO_2 system crystallized glass, ZnO -aluminum₂₀₃- SiO_2 system crystallized glass, lead titanate, a titanate-acid hafnium, a tungstic-acid zirconium, and a tungstic-acid tantalum, etc. is generally known as a material which has a negative coefficient of thermal expansion. A non-thermosensitive optical element and its manufacture method are described by the ** table No. 503967 [2000 to] official report. This element is attached in the front face of a negative expansibility substrate and this substrate, and consists of an optical fiber which has a grid. That it was [that] 1.9nm when change of the main wavelength of a grid did not join is pressed down to 0.2nm by joining an optical-fiber reflecting grating to a negative expansibility substrate. The above-mentioned negative expansibility substrate consists of crystallized glass which has a b eucryptite crystal, in the -40-85-degree C temperature requirement, coefficients of thermal expansion are -20×10^{-7} - $-100 \times 10^{-7}/\text{K}$, and the thermal-expansion hysteresis is also suppressed by 20 ppm or less.

[0011] However, in order that the crystallized glass used here may obtain a negative coefficient of thermal expansion, it is [that the diameter of crystal grain should form a minute crack including much minute cracks] larger than 5 micrometers. Mechanical strength with such a sufficient material is not obtained, and also the impregnation of a chemical etc. tends to happen at the time of processing. Moreover, since a minute crack is included, if viscous low organic system adhesives are used, the organic system adhesives which have a big coefficient of thermal expansion in a minute crack portion will sink in, the negative thermal-expansion nature of ceramic original will be negated more, and a desired coefficient of thermal expansion will be obtained after all.

[0012] Moreover, aluminum₂TiO₅ is included in a crystal phase. It is known that it is difficult to produce a hysteresis on the thermal-expansion contraction curve of a sintered compact, and for the result of repeat measurement not to be in agreement generally, and to enlarge reinforcement since existence of a crack is indispensable since aluminum₂TiO₅ has a remarkable thermal-expansion anisotropy. Furthermore, in a manufacturing process, if a vitreous humour is not

heat-treated in at least 1300 degrees C for 3 hours or more in order to make it crystallize, sufficient negative coefficient of thermal expansion will not be obtained, but the cost at the time of manufacture will become high.

[0013] The member for temperature compensation which consists of a ceramic baking object of the negative coefficient of thermal expansion of -30×10^{-7} - $-85 \times 10^{-7}/K$ is indicated by JP,2000-313654,A by calcinating crystal powder, glass powder, etc. and generating many micro cracks all over the grain boundary. However, the baking ceramics has comparatively large particle diameter, and since the micro crack is produced, when grinding fluid, adhesives, etc. are sunk in, a coefficient of thermal expansion changes a lot, and utilization is difficult.

[0014] Although the low thermal-expansion nature ceramics of ZnO-aluminum₂O₃-SiO₂ system whose main crystal phases are beta-quartz solid solution and/or the zinc petalite solid solution is indicated by JP,2-208256,A, it is $-2.15 \times 10^{-6} / K$ ($-21.5 \times 10^{-7}/K$) which has the lowest coefficient of thermal expansion, and is hard to tell it that it has the negative coefficient of thermal expansion low enough as this ceramics is looked at by the example.

[0015] Furthermore, that melting time amount is extremely as short as 10 minutes as it is indicated that prolonged melting is not desirable and the example of the above-mentioned official report sees, in case parent glass (original glass) is formed in the above-mentioned official report since this ceramics contains so much the ZnO component which is easy to sublime at an elevated temperature. However, in such a short time, since 20SiO₂ and aluminum₃ component does not fully fuse but melts and remains even if it is an elevated temperature, homogeneous parent glass cannot be obtained, and even if it crystallizes parent glass heterogeneous in this way, the homogeneous ceramics cannot be obtained.

[0016] Although it melts and can cancel about the remainder temporarily if it fuses for several hours so that it may usually be carried out in case glass is fused, a ZnO component sublimates in that case, the presentation of parent glass is changed, too, it cannot be stabilized and the homogeneous ceramics cannot be obtained. Moreover, the melting temperature of the above-mentioned example is 1620 degrees C and an elevated temperature, and a manufacturing cost becomes high.

[0017] Moreover, the U.S. Pat. No. 5694503 number official report offers the package which attached the optical fiber possessing a refractive-index grating in the supporter material which has a negative coefficient of thermal expansion. As a negative expansion material, the constituent of Zr-tungstate or Hf-tungstate base was used, ZrW₂₀₈ with the coefficient of thermal expansion of -4.7 - $-9.4 \times 10^{-6}/K$ was adjusted, and the material of $-9.4 \times 10^{-6}/K$ has been obtained. By fixing an optical fiber, where stress suitable on *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. is applied for this material as supporter material, it is supposed that change of the wavelength by the temperature change can be lost.

[0018] However, with the material of ZrW₂₀₈ or HfW₂₀₈, in order to adjust a coefficient of thermal expansion, if the complicated procedure of adding suitably the material which has positive coefficients of thermal expansion, such as aluminum₂O₃ of a powder condition, SiO₂, ZrO₂, MgO and CaO, and Y₂O₃, and using the mixture as a sintered compact is not completed, it is hard to say that *** is suitable for ** and mass production. Moreover, in order to have to mix a different material, suitable technology or equipment are not needed and it is not necessarily homogeneous. In addition, since phase transition sets near 157 degree C and crookedness is found by the thermal-expansion curve, neither ZrW₂₀₈ nor HfW₂₀₈ can be thermally said to be stable in an extensive temperature region.

[0019] In addition, the liquid crystal polymer is indicated by WO 97/No. 14983 official report and JP,10-90555,A as matter which has a negative coefficient of

thermal expansion. However, since a liquid crystal polymer is crystalline polymer, its stacking tendency of a crystal is strong, for example, it has problems, such as a camber, in an injection-molded product. Moreover, that in which the coefficient of thermal expansion of the direction of orientation has a negative, very large value of about $-100 \times 10^{-7} / \text{K}$ is a material which coefficients of thermal expansion other than the direction of orientation have the defect of having a positive big value, and physical-properties values, such as bending strength and an elastic modulus, also change greatly with directions, and is hard to use for a device.

[0020] As mentioned above, since the material which has the conventional negative coefficient of thermal expansion has some troubles, the actual condition is seldom used in the optical-communication field, the energy related field, the information field, and other various fields.

[0021] The object of this invention does not sink in grinding fluid, adhesives, etc. from compactness in -40 degrees C $- +80$ degrees C which is a general temperature requirement at the time of being used in the optical-communication field, the energy related field, the information field, etc. in view of the above-mentioned actual condition, but has a negative coefficient of thermal expansion, is low cost, and is offering the temperature-compensation member using crystallized glass and this stably producible in respect of a presentation and physical properties.

[0022]

[Means for Solving the Problem] By heat-treating Li_2O -aluminum $_{203}$ - SiO_2 system glass of a specific presentation range, and depositing a detailed crystal grain child, as a result of repeating various test researches, in order that this invention person etc. may attain the above-mentioned object It succeeded in obtaining crystallized glass which the stability of a material is raised, and controls minute crack initiation, and does not have an anisotropy, and it finds out that this is suitable as a charge of temperature-compensation lumber, and came to make this invention.

[0023] Namely, invention according to claim 1 contains P205 more than 4 mass %. The main crystal phase B eucryptite ($\beta\text{-Li}_2\text{O}$ -aluminum $_{203}$ and 2SiO_2), The b eucryptite solid solution ($\beta\text{-Li}_2\text{O}$ -aluminum $_{203}$ and 2SiO_2 solid solution), It is crystallized glass characterized by being at least one or more sorts chosen from β -quartz ($\beta\text{-SiO}_2$) and β -quartz solid solution ($\beta\text{-SiO}_2$ solid solution). As for invention according to claim 2, a coefficient of thermal expansion in a -40 degrees C $- +80$ degrees C temperature requirement is characterized by being $-5 \times 10^{-7} - -90 \times 10^{-7} / \text{K}$. It is crystallized glass according to claim 1. Invention according to claim 3 - It is characterized by coefficients of thermal expansion in a -40 degrees C $- +80$ degrees C temperature requirement being $-5 \times 10^{-7} - -80 \times 10^{-7} / \text{K}$. It is crystallized glass according to claim 1 or 2. Invention according to claim 4 - It is characterized by coefficients of thermal expansion in a -40 degrees C $- +80$ degrees C temperature requirement being $-5 \times 10^{-7} - -60 \times 10^{-7} / \text{K}$. It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-3. Invention according to claim 5 It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-4 characterized by Young's modulus being 20 or more GPas. Invention according to claim 6 It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-5 characterized by Young's modulus being 60 or more GPas. Invention according to claim 7 It is characterized by coefficient-of-thermal-expansion change in a -40 degrees C $- +80$ degrees C temperature requirement after heat-curing epoxy system adhesives adhesion for optical-communication members being $-5 \times 10^{-7} / \text{K} - +5 \times 10^{-7} / \text{K}$. It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-6. Invention according to claim 8 - It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-7 characterized by a thermal-expansion hysteresis in a -40 degrees C $- +80$

degrees C temperature requirement being 20 ppm or less. Invention according to claim 9 is characterized by mean particle diameter of the main crystal phase being less than 5 micrometers. It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-8. Invention according to claim 10 It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-9 characterized by a crystal phase not containing aluminum₂TiO₅ crystal. Invention according to claim 11 It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-10 characterized by not containing PbO, Na₂O, and K₂O substantially, and invention according to claim 12 is mass %. SiO₂ 40 - 70%aluminum 20 3 10 - 42%Li₂O 1 - 13%B₂O₃ 0 to 5% BaO 0 to 3% SrO 0 to 3% MgO 0 to 10% CaO 0 to 2% ZnO 0-10%P₂O₅ 4% is exceeded. Less than 10% ZrO₂ 0-2%TiO₂-4% TiO₂+ZrO₂ 0.5-5.5%HfO₂ 0-3%As₂O₃+Sb₂O₃ It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-11 characterized by containing 0 - 2% of each component. Invention according to claim 13 1st heat treatment is performed for original glass at 550-800 degrees C after melting, shaping, and annealing for 0.5 to 50 hours. Subsequently It is crystallized glass given in any 1 term among claims 1-12 characterized by for the 2nd heat-treating and being obtained at 600-950 degrees C for 0.5 to 30 hours. Invention according to claim 14 is a temperature-compensation member characterized by using crystallized glass given in any 1 term among claims 1-13.

[0024]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, details are explained about the negative thermal-expansion nature crystallized glass of this invention. In addition, in this invention, crystallized glass is a material which a crystal phase is deposited and is obtained in a glass phase by heat-treating glass, and the amount of crystals (degree of crystallinity) in the material which carried out phase transition not only of the material which consists of a glass phase and a crystal phase but all the glass phases to the crystal phase, i.e., a material, also contains the thing of 100 mass %. Moreover, about the presentation of a constituent, it is mass % altogether.

[0025] Moreover, in this description, the main crystal phase points out all crystal phases with a comparatively large deposit ratio. That is, in the X-ray chart (axis of ordinate X diffraction reinforcement and a horizontal axis whenever [angle-of-diffraction]) in an X diffraction, when X diffraction reinforcement of the Maine peak (highest peak) of a crystal phase with most deposit rates is set to 100, the ratio (henceforth an X-ray intensity ratio) of the X diffraction reinforcement of the Maine peak (highest peak in each crystal phase) of each deposit crystal phase calls some things of all the main crystal phase 30 or more. Here, less than 20 are desirable still more desirable, and the X-ray intensity ratio of the crystal of those other than the main crystal phase is less than five most preferably less than ten.

[0026] Moreover, the main crystal phase of the negative thermal-expansion nature crystallized glass of this invention consists of at least one or more sorts chosen from b eucryptite (beta-Li₂O-aluminum₂O₃ and 2SiO₂), the b eucryptite solid solution (beta-Li₂O-aluminum₂O₃ and 2SiO₂ solid solution), beta-quartz (beta-SiO₂), and beta-quartz solid solution (beta-SiO₂ solid solution). Here, in the crystal of b eucryptite or each beta-quartz, the solid solution is replaced by elements other than the element with which a part constitutes a crystal, or means that by which the atom has invaded between crystals.

[0027] These main crystal phases are important elements contributed to the coefficient of thermal expansion of the negative thermal-expansion nature crystallized glass of this invention. It becomes possible to deposit the above-mentioned main crystal phase which has a negative coefficient of thermal expansion, or to carry out phase transition of all the glass phases to the crystal phase containing the above-mentioned main crystal phase, and to control

them as the whole crystallized glass at negative-number value within the limits of a request of a coefficient of thermal expansion in the glass phase which has a positive coefficient of thermal expansion by heat-treating the original glass which has a specific presentation on condition that predetermined.

[0028] The degree of crystallinity to the whole class and the crystallized glass of these main crystal phases is determined by all the heat treatment temperature for Li2O of specific presentation within the limits, aluminum2O3, the content rate of SiO2, and crystallization mentioned later.

[0029] The diameter of average crystal grain expresses the average of the magnitude of the crystal grain child who constitutes the polycrystalline substance. SEM observation performs measurement. If the diameter of average crystal grain is large, a surface state becomes coarse, and it will be hard coming to obtain a precise material, and will be easy to become the cause of a minute crack. Therefore, the range where less than 5 micrometers is desirable still more desirable is less than 3 micrometers, and the most desirable range of particle size (average) is less than 2 micrometers.

[0030] In this description, the coefficient of thermal expansion (coefficient of thermal expansion) has pointed out the mean coefficient of linear expansion (average linear thermal expansion). In order to use it as a temperature-compensation member of various devices, $-5 \times 10^{-7} - -90 \times 10^{-7}/K$ is desirable, when using for an optical-communication-related device, $-5 \times 10^{-7} - -85 \times 10^{-7}/K$ of a coefficient of thermal expansion are desirable, and its $-5 \times 10^{-7} - -80 \times 10^{-7}/K$ are more desirable. $-5 \times 10^{-7} - -60 \times 10^{-7}/K$ of a coefficient of thermal expansion are desirable, its $-5 \times 10^{-7} - -40 \times 10^{-7}/K$ are more desirable, and especially its $-5 \times 10^{-7} - -30 \times 10^{-7}/K$ are desirable so that a coefficient of thermal expansion may not change as a charge of temperature-compensation member of a fiber grating device especially.

[0031] As for the Young's modulus of the crystallized glass of this invention, it is desirable that they are 20 or more GPas, it is more desirable that they are 40 or more GPas, and it is desirable that they are especially 60 or more GPas.

[0032] Even if organic system adhesives, moisture, etc. adhere, as for the crystallized glass of this invention, it is desirable that coefficient-of-thermal-expansion change is as small as $-5 \times 10^{-7}/K - +5 \times 10^{-7}/K$. It is desirable that the coefficient-of-thermal-expansion change after the heat-curing epoxy system adhesives adhesion for optical-communication members is $-5 \times 10^{-7}/K - +5 \times 10^{-7}/K$, and, specifically, it is more desirable that they are $-3 \times 10^{-7}/K - +3 \times 10^{-7}/K$.

[0033] In measurement of a coefficient of thermal expansion, a thermal-expansion hysteresis is the difference (namely, maximal value of the coefficient-of-thermal-expansion difference at the time of the temperature up in each temperature, and a temperature fall) of $\Delta L/L$ value in the temperature from which it is at the temperature-up and temperature fall time, and most separated of the curve, when measurement to low warm elevated temperatures and low temperature from an elevated temperature is performed and $\Delta L/L$ curve is drawn. As for saying [that the coefficients of thermal expansion at the time of temperature up and a temperature fall differ greatly, i.e., a material configuration changes in rising and falling temperature], temperature compensation cannot be performed when using it as various members for temperature compensation. As a result of examining many things about this thermal-expansion hysteresis, it found out that it was applicable as a member for temperature compensation by setting a thermal-expansion hysteresis to 20 ppm or less. In addition, a more desirable thermal-expansion hysteresis is 18 ppm or less, and a still more desirable range is 15 ppm or less, is 13 ppm or less especially preferably, and is 5 ppm or less most preferably.

[0034] SiO_2 , Li_2O , and 20aluminum_3 component of the crystallized glass of this invention are an important component used as the component of the β -eucryptite which is the main crystal phase, the β -eucryptite solid solution, β -quartz, and β -quartz solid solution.

[0035] If the desired main crystal phase stops being able to deposit fully easily and SiO_2 component exceeds 70%, when the amount is less than 40% although it is a principal component of the above-mentioned main crystal with a negative coefficient of thermal expansion, since melting founding of glass turns difficult up and crystal phases other than a request main crystal phase deposit, the range where the amount of SiO_2 components is desirable is 40 - 70%, and a more desirable range is 45 - 65%.

[0036] At less than 10%, since melting of glass becomes difficult, the homogeneity of Hara glass falls, and the desired main crystal phase stops being able to carry out easily for the initial-complement generation of the 20aluminum_3 component. On the other hand, since the melting point will become an elevated temperature too much and melting founding of glass will become difficult if it exceeds 42%, the range where 20aluminum_3 component is desirable is 10 - 42%, a still more desirable range is 15 - 40%, and the most desirable range is 18 - 35%.

[0037] Fusion of original glass becomes difficult for a Li_2O component to be less than 1%, and the main crystal phase of a request of a complement is no longer obtained. Moreover, if it exceeds 13%, since it will be hard coming to vitrify and the reinforcement of the crystallized glass after heat treatment will moreover fall, a desirable range is 1 - 13%, and the most desirable range is 3 - 10%.

[0038] Although B-203 component can be added to arbitration for the object, such as a melting nature improvement of original glass, if it is a component used as the glass phase portion of the negative thermal-expansion nature crystallized glass of this invention and the amount exceeds 5%, trouble will be caused to generation of the desired main crystal phase, and the thermal resistance of crystallized glass will get worse.

[0039] Although a BaO component is an important component used as the component of the β -eucryptite solid solution (β - Li_2O - aluminum_{203} and 2SiO_2 solid solution) and β -quartz solid solution (β - SiO_2 solid solution), if the amount of each [these] component exceeds 3%, the coefficient of thermal expansion of glass will become large, and the coefficient of thermal expansion of crystallized glass will become large. Moreover, since it is effective in maintaining the devitrification-proof nature of original glass while preventing the platinum of a crucible and other metallic elements in original glass alloying at the time of dissolution of original glass by adding 0.5% or more, if it can do, containing 0.5% or more will be desirable still more desirable, and the most desirable range will be 0.5 - 2.0% 0.5 to 2.5%.

[0040] Although it is the important component from which a SrO component also serves as a component of the β -eucryptite solid solution (β - Li_2O - aluminum_{203} and 2SiO_2 solid solution) and β -quartz solid solution (β - SiO_2 solid solution), if the amount of each [these] component exceeds 3%, the coefficient of thermal expansion of glass will become large, and the coefficient of thermal expansion of crystallized glass will become large. However, since there is an effect which makes a thermal-expansion hysteresis small by combining with other RO (metallic oxide) components, if it can do, containing 0.5% or more will be desirable still more desirable, and the most desirable range will be 0.5 - 2.0% 0.5 to 2.5%.

[0041] Moreover, although a MgO component has the effect of raising melting founding of glass, since there is an effect which enlarges the coefficient of

thermal expansion of crystallized glass, if 10% is exceeded, the stability of glass will worsen. It is desirable that it is 2% or less still more preferably [it is desirable and] to 5%.

[0042] Although a CaO component has the effect of raising melting founding of glass, if 2% is exceeded, since sufficient negative coefficient of thermal expansion will no longer be obtained, it is still more preferably [it is desirable and / to 2% / 1.5% or less of] good.

[0043] Although a ZnO component has the effect which makes negative the coefficient of thermal expansion of the effect of raising melting founding of glass, and crystallized glass, if 10% is exceeded, the stability of glass will worsen. A desirable range is a range which does not exceed 6%, and is 0.5 - 5% still more preferably.

[0044] 20P5 component acts as a crystalline-nucleus formation agent, and acts as a glass former. In order to prevent the devitrification nature of original glass, 4% or more is desirable and it is more desirable to exceed 4%. Moreover, since fusion founding of original glass may become difficult and a non-fused object may be generated when it exceeds 10%, less than ten are desirable, 9% or less is more desirable, and especially 8% or less is desirable.

[0045] Although each of each components of ZrO₂ and TiO₂ acts as a crystalline-nucleus formation agent, when the amount of each [these] component exceeds 2% and 3%, respectively, melting founding of original glass may become difficult and non-melt may occur. In addition, the desirable range of ZrO₂ is 0 - 2.0%, the most desirable range is 1.0 - 1.5%, the desirable range of TiO₂ is 0 - 4.0%, and the most desirable range is 0.5 - 2.5%. Moreover, since a desired coefficient of thermal expansion will become is hard to be obtained if TiO₂+ZrO₂ surpasses 5.5%, carrying out to to 5.5% is desirable.

[0046] Although HfO₂ component is a component which makes small the coefficient of thermal expansion of original glass, if it exceeds 3%, melting nature will get worse. But a desirable range is 2% or less.

[0047] Although 20As 203 and Sb₂O₃ component can be added as a clarifier in the case of glass melting since it obtains a homogeneous product, the amount of these components is enough in total even at 2%. In in addition, the range which does not spoil the property of a request of the crystallized glass of this invention to everything but the above-mentioned component F₂, La₂O₃, Ta₂O₅, GeO₂ and Bi₂O₃, and W₂O₃ and Y₂O₃, Gd₂O₃, and SnO₂, CoO, NiO, MnO₂ and Fe₂O₃, Cr₂O₃, Nb₂O₅, and V₂O₅ and Yb₂O₃, CeO₂, Cs₂O, etc. can be added to 3% of each.

[0048] In addition, a PbO component is a component which is not desirable on environment, and in the process after membrane formation, washing, etc., since these ion is spread and the physical properties of the negative thermal-expansion nature crystallized glass of this invention change, it is desirable [a Na₂O and K₂O component] not to contain substantially a PbO, Na₂O, and K₂O component.

[0049] The crystallized glass of this invention which has the above presentation is manufactured by the following methods. first, it becomes the presentation mentioned above -- as -- raw materials for glass, such as an oxide, a carbonate, a hydroxide, and a nitrate, -- weighing capacity -- it prepares and puts into crucible etc., and it fuses, agitating at about 1300-1550 degrees C for about 6 hours to 8 hours, and the original glass of a clear condition is obtained. Next, it crystallizes by the following methods.

[0050] As mentioned above, after fusing original glass, the cast is carried out to metal mold etc., and it fabricates and cools slowly.

[0051] Next, it heat-treats. First, it holds at the temperature of 550-800 degrees C, and nucleation is urged (1st heat treatment). Whether it is lower than 550 degrees C or this nucleation temperature is higher than 800 degrees C, a desired crystalline nucleus cannot generate it easily. 580-750 degrees C and the

most desirable range are 600-700 degrees C still more preferably. Moreover, about heat treatment time amount, in order to acquire a desired property, it is desirable to set up in 0.5 - 50 hours, and if it is 1 - 30 hours from the point of a more desirable property, and productivity and cost, it is still more desirable.

[0052] It crystallizes at the temperature of 600-950 degrees C after nucleation (2nd heat treatment). Since it will softening-deform, or it will be easy to remelt and original glass will become if higher [if this crystallization temperature is lower than 600 degrees C, sufficient quantity of the main crystal phase cannot grow easily, and] than 950 degrees C, it is not desirable. 600-900 degrees C and the most desirable range are 650-800 degrees C preferably. As for after crystallization, it is desirable to anneal 50 degrees C /or less at 25 degrees C/h or less in speed still more preferably.

[0053] Also about crystallization temperature, it is desirable to set up in 0.5 - 30 hours, and since it is the same as that of the 1st heat treatment, if it is 1 - 20 hours, it is still more desirable.

[0054]

[Example] Next, the example of the negative thermal-expansion nature crystallized glass of this invention is explained. In addition, this invention is not limited to these examples.

[0055]

[A table 1]

成分	単位	1	2	3
SiO ₂		54.0	45.0	54.0
P ₂ O ₅		5.0	8.0	4.0
Al ₂ O ₃		24.0	31.5	24.0
Li ₂ O		4.0	10.0	5.0
MgO		1.0		1.0
ZnO		4.5		4.5
BaO		1.0	2.0	1.0
CaO		1.0		1.0
TiO ₂		2.5	1.5	2.5
ZrO ₂		2.0	1.5	2.0
Sb ₂ O ₃			0.5	
As ₂ O ₃		1.0		1.0
合計	[質量%]	100.0	100.0	100.0
溶解温度		1520°C	1490°C	1520°C
核形成温度・時間		700°C×5h	610°C×5h	700°C×5h
核成長温度・時間		780°C×5h	720°C×5h	700°C×5h
熱膨張係数	[10 ⁻⁷ /K]	-12	-30	-7
熱膨張シフト	[ppm]	2	4	1
接着剤付着後の熱膨張係数	[10 ⁻⁷ /K]	-14	-31	-7
熱膨張係数変化	[10 ⁻⁷ /K]	-2	-1	0
ヤング率	[GPa]	92	100	90
剛性率	[GPa]	39	39	38
ポアソン比		0.2	0.3	0.2
曲げ強度	[MPa]	140	142	136

[0056]

[A table 2]

成分	単位	4	5	6
SiO ₂		53.5	55.0	51.5
P ₂ O ₅		5.0	8.0	5.0
Al ₂ O ₃		26.0	24.0	28.0
Li ₂ O		4.0	4.0	4.0
MgO		0.5		0.5
ZnO		4.5	3.5	4.5
BaO		0.5		0.5
CaO		0.5		0.5
TiO ₂		2.5	2.5	2.5
ZrO ₂		2.0	2.0	2.0
Sb ₂ O ₃				
As ₂ O ₃		1.0	1.0	1.0
合計	[質量%]	100.0	100.0	100.0
溶解温度		1500°C	1500°C	1530°C
核形成温度・時間		700°C×5h	700°C×5h	700°C×5h
核成長温度・時間		780°C×5h	780°C×5h	780°C×5h
熱膨張係数	[10 ⁻⁷ /K]	-11	-8	-12
熱膨張ヒステリシス	[ppm]	2	2	2
接着剤付着後の熱膨張係数	[10 ⁻⁷ /K]	-13	-7	-12
熱膨張係数変化	[10 ⁻⁷ /K]	-2	+1	0
ヤング率	[GPa]	91	90	98
剛性率	[GPa]	37	38	38
ポアソン比		0.2	0.2	0.3
曲げ強度	[MPa]	115	128	126

[0057] A presentation ratio, a melting temperature, nucleation temperature, nucleation time amount, nuclear growth temperature, nuclear growth time amount, a coefficient of thermal expansion, the coefficient of thermal expansion after epoxy system adhesives adhesion, Young's modulus, rigidity, a Poisson's ratio, and flexural strength were shown in a table 1 and a table 2 about example No.1-No.6 of the crystallized glass of this invention. Moreover, the thermal-expansion curve before and behind adhesives adhesion of an example 1 is shown in drawing 1.

[0058] The crystallized glass of examples 1-6 was manufactured as follows. First, raw materials for glass, such as an oxide, a carbonate, a hydroxide, and a nitrate, were fused [weighing capacity and] for 6 to 8 hours with the melting temperature which prepared, put into the platinum crucible and described this in tables 1 and 2 using usual dissolution equipment, and were agitated so that it might become the presentation of a table 1 and a table 2.

[0059] Next, after carrying out the cast of the fused original glass to metal mold and fabricating it, it cooled slowly and the glass Plastic solid was acquired, respectively. Then, the glass Plastic solid was put into the crystallization furnace as it was, and the crystalline nucleus was formed in heating, the nucleation temperature which carried out temperature up and which was shown in a table 1 and a table 2, and nucleation time amount. Then, after crystallizing in heating, the nuclear growth temperature which carried out temperature up and which was similarly shown with a table 1 and a table 2, and nuclear growth time amount, it cooled slowly at 50 degrees C/h or less in speed, and crystallized glass was obtained.

[0060] Cutting polishing etc. was processed so that it might become a desired configuration, temperature up was carried out at 150 degrees C/about h speed after processing, it was kept warm at 200-400 degrees C for about 3 hours, and 50 degrees C /cooled preferably h after that at 5-10 degrees C/about h temperature fall speed.

[0061] From the crystallized glass of each example acquired as mentioned above,

the sample with a diameter [of 5mm] and a length of 20mm was cut off, and the coefficient of thermal expansion and hysteresis in a -40 degrees C - +80 degrees C temperature requirement were measured with Rigaku TAS200 apparatus for thermomechanical analysis. Then, the heat-curing epoxy system adhesives for commercial optical-communication members were made to adhere to the measured material, and after carrying out temperature up by h in 100 degrees C /and heat-hardening in 100 degrees C and 1h, it cooled slowly to the room temperature. The coefficient of thermal expansion [in / for this sample / -40 degrees C - +80 degrees C of temperature requirements] was again measured with Rigaku TAS200 apparatus for thermomechanical analysis.

[0062] The example of a comparison is explained to below.

(Example 1 of a comparison) As a comparison, it is SiO₂ at mass %. 50.3%, aluminum 20.36.7%, Li₂O 9.7%, TiO₂ 3.3% of raw material was dissolved at 1600 degrees C, after preparing, weighing capacity and, the glass Plastic solid was acquired, it crystallized in 1300 degrees C and 4h, and the coefficient of thermal expansion obtained the crystallized glass of $-78 \times 10^{-7}/K$. Moreover, the coefficients of thermal expansion after adhesives adhesion were $1.0 \times 10^{-7}/K$ like the example. The thermal-expansion curve before and behind adhesives adhesion is shown in drawing 2 .

[0063]

[Effect of the Invention] Even if it has the coefficient of thermal expansion of negative expansion in a -40 degrees C - +80 degrees C temperature requirement and makes water and organic system adhesives adhere, change of a coefficient of thermal expansion is $-5 \times 10^{-7} - +5 \times 10^{-7}/K$ by the crystallized glass of this invention heat-treating the Li₂O-aluminum₂O₃-SiO₂-TiO₂ system glass of a specific presentation range, and crystallizing, as stated above. Therefore, temperature compensation can be given to a device by combining and using it in optical devices, such as a fiber Bragg grating often used, a connector, a coupler of an optical fiber, and optical waveguide, with the material and the organic system adhesives whose coefficient of thermal expansion is positive in the optical-communication field.

[0064] Moreover, it is the material which has thermal stability and does not have an anisotropy in respect of various properties, and upwards, minute crack initiation is controlled and it excels in depositing a detailed crystal grain child at the mechanical strength. Furthermore, since the problem of the coefficient-of-thermal-expansion change by washing and fiber adhesion which had become a problem until now is also lost and it excels in processability, the activity to the ferrule of a connector etc. is also possible.

[0065] For example, when forming a $\phi 0.125mm$ small hole in a cylinder with a diameter [of 1.25mm] (ϕ), and a length of 6.5mm, by the general processing method, it is dramatically difficult. In the crystallized glass of this invention, after carrying out grinding to a semicircle cylinder first and carrying out mirror polishing of the front face, if the slot of the shape of a semicircle with a depth of about 0.063mm or V character is formed in the center and two of these are made to rival, a desired small hole can be obtained. Moreover, a taper is formed so that the edge side of a slot may be made deep (for example, 0.45mm) and it may become shallow gradually in this case, and if it is processed so that the edge of a small hole may become trumpet-like, a fiber can be inserted smoothly.

[0066] It can be used in the energy related field, information and communication fields, the electronics field, etc. other than the optical-communication field, and can be used for a broad use as a temperature-compensation member by the shape of bulk.

[0067] Moreover, the crystallized glass of this invention can fuse and

manufacture original glass at low temperature comparatively compared with the former, and since the heat treatment temperature of crystallization is also still lower, it can produce it by low cost. And since it is the component which can control a presentation ratio easily excluding an unstable component during a presentation, also in the point of a presentation and physical properties, it is stably producible.

[Translation done.]